

51

Int. Cl.:

B 01 j, 11/00

D4

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



52

Deutsche Kl.: 12 g, 11/00

10

11

21

22

43

# Offenlegungsschrift 2 250 274

Aktenzeichen: P 22 50 274.5

Anmeldetag: 13. Oktober 1972

Offenlegungstag: 25. April 1974

Ausstellungspriorität: —

30

Unionspriorität

32

Datum: —

33

Land: —

31

Aktenzeichen: —

- keine klassische Kombinatorik,  
aber kontinuierliche Herstellung von  
Katalysatoren durch Variation der Konzen-  
tration (keine chargenweise Herstellung)  
-  $\Rightarrow$  A1+A2 : Merkmal einer Variation  
durch Veränderung / Anpassen der Stö-

64

Bezeichnung:

Verfahren und Vorrichtung zur kontinuierlichen Herstellung von  
Fällungs- und Tränkungskatalysatoren

Herstellungsgeschwindigkeiten

61

Zusatz zu: —

62

Ausscheidung aus: —

71

Anmelder:

Lapczyna, Manfred, Dipl.-Ing., 6330 Wetzlar;  
Diekhaus, Gerhard, Dipl.-Chem. Dr., 4200 Oberhausen

Vertreter gem. § 16 PatG: —

72

Als Erfinder benannt:

Erfinder sind die Anmelder

DI 2 250 274

2250274

Verfahren und Vorrichtung zur kontinuierlichen Herstellung von Fällungs- und Tränkungskatalysatoren.

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren und eine Vorrichtung zur kontinuierlichen Herstellung von Fällungs- und Tränkungskatalysatoren.

Im allgemeinen werden Fällungs- und Tränkungskatalysatoren chargenweise in Rührwerksbehältern hergestellt. Dieses diskontinuierliche Verfahren ist mit technischen und ökonomischen Nachteilen verbunden. Erfahrungsgemäss ist die Einhaltung gleicher Produktionsbedingungen bei einem Chargenbetrieb von vielen nicht immer überschaubaren Faktoren abhängig. Dadurch kann die erforderliche Gleichmässigkeit der Produktqualität nicht nur nicht eingehalten werden, sondern es müssen auch Fehlchargen in Kauf genommen werden. Ausserdem sind die Möglichkeiten zur Automatisierung sowie zur Steigerung der Arbeitsproduktivität durch Reduzierung der manuellen Tätigkeit, die teilweise unter gesundheitsschädlichen Bedingungen abläuft, äusserst begrenzt.

Es ist daher Zweck der Erfindung, Katalysatoren einerseits durch Tränkung von irgendwelchen Trägern mit beliebigen Metallsalzlösungen und andererseits durch Fällung

409817/0949

von schwerlöslichen Verbindungen aus entsprechenden Metallsalzlösungen mit und ohne irgendwelchen Trägern auf kontinuierlichem Wege herzustellen.

Verfahren und Vorrichtung ermöglichen:

- a) eine optimale Wahl der für den jeweiligen Einsatzzweck des Katalysators günstigsten Herstellungsparameter (Temperatur bzw. Temperaturprofil, pH-Wert, Fällzonenabstufung, Konzentration des aktiven Metalles etc.),
- b) eine schnelle und unproblematische Umstellung der Produktion auf verschiedene Katalysatortypen,
- c) Kapazitätsänderungen ohne verfahrenstechnische Risiken mit minimalem Aufwand,
- d) eine Verringerung der manuellen Arbeit und eine Verbesserung der äusseren Arbeitsbedingungen mit der Möglichkeit, das ganze Verfahren zu automatisieren,
- e) die Entfernung des die katalytische Aktivität häufig negativ beeinflussenden Fällungsmittels auf wirtschaftliche Weise (kontinuierliche Waschung vor der Trocknungsstufe).

Das Verfahren und die Vorrichtung gestatten, aus Metallsalzlösungen durch kontinuierliche Zugabe von sogen. Katalysatorträgern in jeder gewünschten Menge durch Adsorption bzw. durch Fixierung mit Hilfe eines Fällungsmittels in einer gezielten Fällzonenabstufung bei kon-

409817/0949

stanter bzw. bei steuerbarer Temperaturführung homogen geschaffene Katalysatoren unterschiedlichster Art und Konzentration kontinuierlich herzustellen.

Die Vorrichtung wird ergänzt durch eine kontinuierliche Filtration und mehrstufige Waschung zwecks Entfernung von Fällungsmitteln aus den Katalysatormassen.

- Erfindungsgemäss wird die Fällzonenabstufung, die u. a. für die Art und Ausbildung der Partikel und für die Aktivität des Katalysators entscheidend ist, durch den Einbau von Trennwänden in die Fäll- bzw. Adsorptionsstrecke erreicht. Diese Einbauten erzielen auf engstem Raum die Wirkung einer aus mehreren Rührgefassen bestehenden Rührwerkskaskade, auf die anteilmässig eine oder mehrere Lösungen gegeben werden. Der Effekt kann vorteilhaft dadurch optimiert werden, dass die Zuführung einer Lösung über eine Art Brause erfolgt.
- Erfindungsgemäss erfolgt die homogene Beaufschlagung des Katalysatorträgers vor und/oder nach der eigentlichen Reaktionsstrecke mit Hilfe eines Rührwerkes (z. B. mit einer Paddelschnecke).
- Erfindungsgemäss wird die Temperaturführung der zugegebenen Lösungen durch gesteuerte Erwärmung in Wärmetauschern und die Einstellung eines Temperaturniveaus innerhalb der Reaktionsstrecke durch Mantelbeheizung erreicht, die gegebenenfalls in Zonen verschiedener Temperatur aufgeteilt werden kann.
- Erfindungsgemäss kann die Kapazität der Vorrichtung bzw.

die Reaktionszeit unter jeweils genau definierten Bedingungen durch Variieren des Instandes der gesamten Reaktionsstrecke bzw. ihrer Teilelemente verändert werden.

Erfindungsgemäss kann die Automatisierung dadurch erreicht werden, dass die Zugabe der Lösungen zur Herstellung von Tränkungskatalysatoren bei reiner Adsorption über die Leitfähigkeit und zur Herstellung von Tränkungskatalysatoren mit alkalischer Fixierung des aktiven Metalles auf dem Träger sowie zur Herstellung von Fällungskatalysatoren über eine PH-Regelung gesteuert werden kann. Erfolgt die Fixierung bzw. Fällung der die katalytischen Eigenschaften beeinflussenden Metalle durch Zugabe anderer die Schwerlöslichkeit derselben bewirkende Reagenzlösungen, so kann die Steuerung ebenfalls über die Leitfähigkeit vorgenommen werden.

Erfindungsgemäss besteht die Vorrichtung zum kontinuierlichen Herstellungsverfahren für Fällungs- und Tränkungskatalysatoren aus dem Reaktionsbehälter mit Rührwerk und den dargelegten Einbauten sowie mit seinen Dosier-, Beheizungs- und Automatisierungsmöglichkeiten. Ergänzt wird die Vorrichtung durch eine kontinuierliche Filtration und gegebenenfalls durch eine kontinuierliche Auswaschung des Fällungsmittels. Die weiteren Bearbeitungsstufen wie Trocknung und gegebenenfalls Reduktion und Stabilisierung werden in an sich bekannter Weise durchgeführt. Die Waschung kann z.B. auf hintereinandergeschalteten Drehfiltern erfolgen, zwischen die zur Wiederaufmischung des Filterkuchens

409817/0949

zwecks Aufgabe auf das nächste Filter Maischen eingesetzt werden.

Durch die Erfindung können in einer Vorrichtung sowohl Fällungs- als auch Tränkungskatalysatoren hergestellt werden. Durch die geschlossene Bauweise ergibt sich neben der Verbesserung der Arbeitsplatzbedingungen ausserdem, dass Fällungen auch unter Druck, d.h. bei Temperaturen oberhalb  $100^{\circ}\text{C}$  durchgeführt werden können. Durch Variation von Temperatur, Konzentration, Reaktionszeit und Art des aktiven Metalles und seines Trägers können Katalysatoren unterschiedlichster Konvenienz produziert werden. Infolge der besonders einfach durchzuführenden Reinigung der Vorrichtung werden Totzeiten beim Produktwechsel vermindert. Die Verringerung von manueller Tätigkeit sowie die Nutzung der Automatisierungsmöglichkeiten lassen die Personalkosten erheblich sinken. Da mit der Vorrichtung die Katalysatoren unter reproduzierbaren Standardbedingungen hergestellt werden können, werden durch Fehlchargen verursachte Kosten eingespart. Die Einführung einer kontinuierlichen Auswaschung des anhaftenden Fällungsmittels im Gegenstrom gestattet, den Wasserverbrauch um 50 % zu senken, ohne dass Kosten für Stapelbehälter entstehen. Die Erfindung legt somit ein besonders wirtschaftliches Verfahren zur Herstellung von Fällungs- und Tränkungskatalysatoren dar.

Anhand eines Beispiels soll die Herstellung eines Ni-Fällungskatalysators gezeigt werden:

Ni  $(\text{NO}_3)_2$ -Lösung (1) und Soda-Lösung (2) werden über Pumpen (3) dosiert, in Wärmetauschern (4) auf die gewünschte Temperatur gebracht und in die Vorrichtung (5) geleitet.

409817/0949

In der Fällzone (6), die hier z.B. mit rotierenden Trennwänden ausgestattet ist, wird eine gezielte Fällzonenabstufung erreicht. Aus einem Mischer (10) wird über ein Zellenrad (11) die gewünschte Menge Katalysatorträger in eine Anmaischschnecke (12) dosiert und dort mit Wasser (13) zu einer Suspension angemacht. Dieser Katalysatorträger wird im Anschluss an die Fällzone in die Fällapparatur gegeben und mittels eines Rührwerkes (7) homogen mit der Katalysatormasse beaufschlagt. Das für die Fällung erforderliche Temperatur-Niveau wird über die Mantelbeheizung (8) der Vorrichtung eingestellt bzw. gehalten. Über einen in der Höhe verstellbaren Auslauf (9) kann der Instand der Apparatur und damit die Kapazität dieser Vorrichtung variiert werden. Die Fällsuspension wird über eine Pumpe (14) zur Laugenabfiltration mittels z.B. eines Drehfilter (15) gepumpt. Nach Anmischung mit Waschwasser (16, 20) in Maischen (17, 19) wird der Katalysator auf z.B. weiteren Drehfiltern (18, 21) bis auf den gewünschten Endwert an Alkali gewaschen. Danach erfolgen die weiteren Bearbeitungsstufen wie Trocknen, Reduzieren, Stabilisieren etc. (22) in an sich bekannter Weise.

409817/0949



### Patentansprüche

1. Verfahren und Vorrichtung zur kontinuierlichen Herstellung von Fällungs- und Tränkungskatalysatoren, wobei Fällungskatalysatoren mit und ohne Träger und Tränkungskatalysatoren mit und ohne chemische Fixierung der aktiven Metalle erhalten werden können.
2. Verfahren nach Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet, dass in einem speziellen Reaktor über eingebaute Trennkammern die Wirkung einer Rührwerkskaskade erzielt wird, in der eine gezielte Fällzonenabstufung vorgenommen werden kann.
3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2 dadurch gekennzeichnet, dass gegebenenfalls die der gewünschten Metallkonzentration des Katalysators entsprechende Menge an Trägermaterial kontinuierlich in den Reaktor gegeben wird.
4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3 dadurch gekennzeichnet, daß mittels eines in den Reaktor eingebauten waagerechten Rührwerkes eine homogene Beaufschlagung des Trägermaterials mit einer Metalllösung oder mit einer Ausfällung von katalytisch wirksamen Metallen bzw. ihrer Verbindung erfolgt.
5. Verfahren nach Anspruch 1 bis 4 dadurch gekennzeichnet, dass über eine Variation des Instandes des zur Fällung oder zur Adsorption eingesetzten Reaktors die Kapazität desselben bzw. die Reaktionszeit innerhalb desselben geändert werden kann.

409817/0949



6. Verfahren nach Anspruch 1 bis 5 dadurch gekennzeichnet, dass über die Durchlauferhitzer für die verwendeten Lösungen und über die Mantelbeheizung jedes gewünschte Temperaturprofil reproduzierbar eingestellt und aufrechterhalten werden kann.
7. Verfahren nach Anspruch 1 bis 6 dadurch gekennzeichnet, dass die Automatisierung der im Reaktor vorgenommenen Prozesse über ein vom PH-Wert bzw. von der Leitfähigkeit abhängige Regelung erfolgen kann.
8. Verfahren nach Anspruch 1 bis 7 dadurch gekennzeichnet, dass im Anschluss an die kontinuierliche Abfiltration der Mutterlauge erforderlichenfalls eine kontinuierliche Auswaschung des Fällungsmittels über z.B. Drehfilter mit vorgeschalteten Maischen möglich ist, wobei die Aufenthaltszeit in den Maischen, die erforderliche Waschwassermenge sowie die zulässige Scherbeanspruchung in den Maischen auf den jeweiligen Katalysatortyp abgestimmt sein müssen.

409817/0949

